

AE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-104620

(43)Date of publication of application : 21.04.1989

(51)Int.Cl.

C08H 5/04

C08L 97/02

(21)Application number : 62-261715

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1987

(72)Inventor : TSUJIMOTO NAOHIKO
YAMAKOSHI MASARU
KUDO TOSHIMITSU
HORIUCHI YUKIKO

(54) PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSE MATERIAL SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To accomplish direct dissolution of a lignocellulose material without need of chemical modification thereon in advance, by dissolving said material in a solution containing phenolic compound and organic acid by heating to specified temperature.

CONSTITUTION: A lignocellulose material (pref. wood chips, wood fibers, woodmeal, wood chip debris, straw, rice hulls or vegetable fiber-contg. agricultural wastes) is dissolved in a solution containing (A) at least one kind of phenolic compound [pref. phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-xyleneol, 2,3-xyleneol, a-naphthol, resorcin, phloroglucin, (halogenated) bisphenol A, and/or bisphenol F] and (B) at least one kind of organic acid (pref. formic acid, acetic acid, oxalic acid, tartaric acid and/or benzoic acid) by heating to 100W300° C to obtain the objective solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-104620

⑤ Int.Cl.⁴C 08 H 5/04
C 08 L 97/02

識別記号

NVF
LSW

庁内整理番号

2102-4J
6845-4J

③ 公開 平成1年(1989)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 リグノセルロース材料溶液の製造方法

② 特 願 昭62-261715

② 出 願 昭62(1987)10月19日

⑦ 発 明 者 辻 本 直 彦 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
 ⑦ 発 明 者 山 越 勝 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
 ⑦ 発 明 者 工 藤 俊 光 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
 ⑦ 発 明 者 堀 内 雪 子 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
 ⑦ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

リグノセルロース材料溶液の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. リグノセルロース材料を、少なくとも1種のフェノール化合物と少なくとも1種の有機酸とを含む溶媒中で、100～300℃の温度に加熱して溶解することを特徴とする、リグノセルロース材料溶液の製造方法。

2. 前記リグノセルロース物質が、木材チップ、木材繊維、木粉、木片破砕物、ワラ、モミガラおよび植物繊維含有農業廃棄物から選ばれる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記有機酸が、蟻酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、およびメタンスルホン酸、から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記フェノール化合物が、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、2,3-キシレノール、

α-ナフトール、レゾルシノール、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、およびハロゲン化ビスフェノールAから選ばれる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記フェノール化合物成分と、前記有機酸成分との混合重量比が100:1～1000である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 前記溶媒 100重量部に対し、前記リグノセルロース材料が、10～1000重量部の割合で溶解される、特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 前記加熱溶解が触媒の存在で行われる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 前記触媒が、鉱酸、含弗素有機酸およびルイス酸から選ばれた少なくとも1種からなる、特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 前記触媒が、前記リグノセルロース材料の絶乾重量に対し0.1%～30%の量で用いられる、特許請求の範囲第7項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、リグノセルロース材料、例えば木材、稲わらおよびもみがら、などの溶液の製造方法に関するものである。

更に詳しく述べるならば、本発明は種々の樹脂材料の原料として有用なセルロース材料溶液を直接に効率よく製造することのできる方法に関するものである。

〔従来の技術〕

森林資源および農産物資源は、再生可能であり、種々の材料の永続的供給源である。このような再生可能資源としての森林農産資源はより一層大切に保護・開発され有効に利用されなければならない。例えば、木材を原料とする工業、例えばパルプ工業および木材工業では、その工程間に排出される木質系廃棄物の利用方法の開発と確立が強く望まれており、また農産廃棄物、例えば稲わら、もじがら、きびがらなどのリグノセルロース材料

の利用方法の開発も強く要望されている。

リグノセルロース材料、例えば木質材料などの利用方法の一つとして、リグノセルロース構造の水酸基の一部に少なくとも一種の置換基を導入することによって化学修飾した木質材料（化学修飾木質材料）などのような化学修飾リグノセルロース材料を有機溶媒に溶解し、得られたリグノセルロース材料溶液を、種々の樹脂原料として利用することが提案されている（特開昭57-2360号公報参照）。しかし、この溶解方法において、溶媒として用いた化合物は、それ自身が高分子化する反応性を有するものとはいえず、このため、リグノセルロース材料溶液から成形物を調製したり、あるいはこれを樹脂化するためには、溶液中の溶媒を揮散させたり、この溶液に第三物質をさらに溶解させるなどの処置が必要であった。

次いで、特開昭60-20888号および60-104513号公報などにより、化学修飾リグノセルロース材料を溶解する溶剤として、フェノール類が見出され、フェノール類-ホルムアルデヒド系樹脂を得

る技術が開発され、さらに、その溶解のさいに、フェノリシスを併起させ、緩かな条件で溶解を可能にすると共に、溶液特性のすぐれたフェノール類-ホルムアルデヒド樹脂系接着剤を製造する技術、およびこの溶液を繊維化する技術などが開発された。

更に、特開昭62-79230号公報などにより、化学修飾リグノセルロース材料、例えば木材を、多価アルコール類、及びビスフェノール類に溶解させる技術が見出され、このようにして得られた溶解液を用いてポリウレタン系、エポキシ樹脂系、その他の樹脂の成形物、発泡体、あるいは接着剤を製造する技術が開発された。

更にまた、リグノセルロース材料、例えば木材を、フェノールと酸触媒（主として塩酸）を用いて、140～170℃で蒸解してパルプを製造する方法が提案（W.Scheweers "Phenol pulping" Chentech, 491 (1974)）されており、G. C. April らもフェノールと水（50：50容積比）からなる蒸解液で、木材の脱リグニンを試みて（Tappi, 62(5)83(1979)）いる。

その他にも、木材（その他リグノセルロース物質）をフェノール類等と水（水の量は、木材に対して20～80容積%）からなる蒸解液で（特開昭58-85091号公報）、又、これにさらに酢酸を加えた蒸解液で（特開昭59-183495号公報）で処理してパルプの製造を行う方法が提案されている。これらの各方法はいずれも木材中の脱リグニン化を行ってパルプを製造することを目的とする技術である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記のリグノセルロース材料溶液の製造方法は、すべて、リグノセルロース材料を溶媒となり得る化合物に溶解させるに先立って、必ず原料材料にエステル化やエーテル化などの化学修飾処理を施すことの必要なものであった。このような前処理の必要性は、製造プロセスの複雑化、製造コストの上昇をまねくものであり、一般には、このような前処理工程は省略しうるものであれば、省略したい工程である。

また、従来のリグノセルロース材料溶液は、こ

れを各種樹脂化などに利用する際、その溶媒は、それ自身高分子化する反応性を有しないものであるので、これを除去する必要があった。このような溶媒除去も、できるだけ省略したい工程である。

そこで、本発明が解決しようとする問題点は、リグノセルロース材料の溶解に当り、これを予め化学修飾する必要性を解消することであり、また得られる溶解の利用に当りその溶媒の除去の必要性を解消することである。

すなわち、本発明の目的は、リグノセルロース材料を、あらかじめ化学修飾することなく、直接に、高分子化反応性を有する化合物からなる溶媒に溶解することのできる方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明のリグノセルロース材料溶液の製造方法は、リグノセルロース材料を少なくとも1種のフェノール化合物と少なくとも1種の有機酸とを含む溶媒中で、100～300℃の温度に加熱し、溶解す

ることにより、リグノセルロース材料に対し、飛躍的に向上した溶解性を有する溶媒が得られることが見出されたのである。

本発明方法に使用することのできるフェノール化合物は、一価フェノール化合物、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノール、2,3-キシレノールおよび α -ナフトールなど；二価フェノール化合物、例えば、レゾルシノールなど；三価フェノール化合物、例えば、フロログルシンなど；ビスフェノール化合物、例えば、ビスフェノールA、およびビスフェノールFなど；並びにハロゲン化ビスフェノール化合物、例えばテトラブロムビスフェノールなど、を包含する。

本発明方法に使用することのできる有機酸は、カルボン酸類、例えば蟻酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸、および安息香酸など、および、有機スルホン酸類、例えば、ベンゼンスルホン酸およびメタンスルホン酸などから選ぶことができる。

フェノール化合物成分と有機酸成分との混合割合

ることを特徴とするものである。

本発明方法に用いられるリグノセルロース材料には、それがリグノセルロース物質を主成分とする材料である限り格別の限定はなく、例えば、木粉、木材繊維、木材チップや単板くず、などの木材を粉碎したもの、および稲わら、もみがら、きびがらなどの植物繊維材料など各種のものがある。

リグノセルロースは、その主骨格成分に多数の水酸基を有し、二次元、又は三次元反応による樹脂化成分となり得るものであって、リグノセルロース材料の溶液は種々の樹脂材料の原料としての利用・応用に高いポテンシャルを有するものである。

フェノール化合物は、ホルマリンによるメチロール化などにより反応性の高いフェノール化合物とすることができるので、各種樹脂材料の原料として広く使用されている。また、前述のようにフェノール化合物はリグノセルロース材料の溶剤として有用であることは既に知られていたが、本発明により、フェノール化合物に有機酸を併用する

合として、フェノール化合物成分 100部に対して有機酸成分は1部～1000部であることが好ましい。ただリグノセルロース物質を溶解し得られる溶液全体をそのままの用途(例えば成形物の形成)に応用する場合には、すなわち、減圧等の手段で有機酸成分を除去しない場合には、有機酸成分の配合量をフェノール化合物成分 100部に対し、100部以下に留めておくことが望ましい。

本発明方法において、リグノセルロース材料は、フェノール化合物成分-有機酸成分混合溶媒中で、100℃～300℃、好ましくは150℃～250℃の温度に加熱され溶解される。加熱溶解温度が100℃より低いときは溶解に長時間を要し、300℃より高いときは、リグノセルロース材料の分解を伴うことがある。

本発明方法中の溶解操作において、混合溶媒 100重量部に対し、リグノセルロース材料10～1000重量部が添加されることが好ましい。混合溶媒 100重量部に対し、リグノセルロース材料の量が10重量部より少なくても溶解は可能であるが、

得られる溶液中のリグノセルロース材料濃度が過度に低くなり、その用途における実用性が低下し、また、1000重量部より多くなると、完全溶解が困難になり溶解完結に長時間を要することになる。

本発明方法における溶解操作において、溶解すべき混合懸濁液を攪拌することが好ましく、この攪拌の際、懸濁液系にトルクを付加することにより、溶解の能率を高めることができる。溶解は15分～数時間で完了する。このようにして得られたリグノセルロース材料溶液中のリグノセルロース物質濃度は、その溶液の利用目的により、約10%～約90%(重量)範囲内に設定調節される。

本発明方法に用いられる溶解のための装置としては、通常耐圧容器を使用するのが好ましく、とくに溶解時に十分な攪拌が可能であり、しかも、その攪拌時にトルクをかけることが出来る耐圧密閉型反応器を用いると、溶解の短時間化を助長し、溶解条件を緩和することができるのでとくに望ましい。

本発明方法において、リグノセルロース材料の

溶解を促進させる目的すなわち、溶解時間の短縮および溶解温度の低温化の目的で、触媒を用いることが出来る。このような触媒は、リグノセルロース材料、例えば木材中のリグニンに対して、フェノール化合物、例えばフェノールによるフェノリシスおよび有機酸、例えば酢酸によるアセトリシスを促進し、すなわち、リグノセルロース材料の加溶媒分解を促進するものである。このような触媒としては、鉱酸、例えば塩酸および硫酸など、含弗素有機酸、例えばトリフルオロ酢酸など並びにルイス酸、例えば塩化アルミニウム、および塩化亜鉛などを用いることができる。

本発明方法における触媒の添加は、溶解の開始前に行われてもよく、若しくは溶解工程の途中で行われてもよい。触媒の添加量は絶乾リグノセルロース材料重量に対し0.1%～30%の範囲内にあることが好ましく、1～10%の範囲内にあることがより一層好ましい。

〔実施例〕

本発明方法を、以下に実施例により説明する。

実施例1

絶乾重量10.0gの乾燥リファイナーグランドバルブ(ニュージーランド産ラジアタ松)と、24.0gのフェノールと、8.0gの水酢酸と(重量比率25:80:15)を、容量50mlのオートクレーブ中に装入し、これを密栓してオイルバス中で260℃に5時間加熱した。その後、オートクレーブを室温に冷却し、得られた溶液をG3ガラスフィルターで濾過したところ、不溶解残渣の量は3.9%(重量)であった。

実施例2～5および比較例1～2

実施例2～5および比較例1～2の各々において、実施例1と同じ操作を行った。但し、原料および溶媒の量は、第1表記載の通りであった。溶解生成物中の不溶解残渣の量を第1表に示す。

第1表

実施例No.	リファイナーグランドバルブ 絶乾重量(g)	溶媒重量(g)		不溶解残渣 (重量%)
		フェノール	水酢酸	
実施例	2	18.0(40)	8.0(15)	6.8
	3	10.0(25)	2.0(5)	7.0
	4	10.0(25)	12.0(30)	0.9
	5	12.0(30)	6.0(15)	5.7
比較例	1	10.0(25)	—	14.8
	2	10.0(25)	30.0(75)	—

註：()内数字は混合物全重量に占めるパーセンテージ

実施例6～8

実施例6～8において、実施例1と同様の操作を行った。但し、フェノール化合物、有機酸の種類、量は第2表記載の通りであった。溶解生成物中の不溶解残渣量を第2表に示す。

第 2 表

実施例No		リグノセルロース材料 絶乾重量(g)	溶 媒				不溶解残渣 (重量%)
			フエノール化合物		有 機 酸		
			種 類	重量(g)	種 類	重量(g)	
実施例	6	12.0(30)	グリセール	18.0(45)	氷酢酸	10.0(25)	0.1
	7	12.0(30)	ク	26.0(65)	〃	2.0 (5)	4.4
	8	12.0(30)	ク	24.0(60)	シユウ酸	4.0(10)	2.8

註：()内は、混合物全重量に対するパーセンテージ

実施例 9

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、0.4ml のトリフルオロ酢酸を触媒として添加した。得られた溶解生成物中の不溶解残渣量は 0.8% であった。

実施例 10

実施例 1 と同様の操作を行った。但し、0.6ml の塩酸を触媒として添加した。得られた溶解生成物中の不溶解残渣量は 0.9% であった。

〔応用例〕

実施例 1 の溶解液と同一の溶解液にヘキサメチレンテトラミンを 4g を加え攪拌溶解させた後、130℃で付加縮合反応を行い、溶液粘度が 150 ポアズに達した時点で反応を停止した。この溶液を紡糸液として押し出し紡糸（ノズル直径 0.2mm、押し出し圧力 3 kg/cm²）したところ、800m/分の紡糸速度により紡糸することができた。得られた繊維を 250℃で硬化させ、その引張強度を測定したところ 30 kg/mm² の値を示し、得られた繊維が実用繊維として十分な強度を持つものであることが明らかになった。

〔発明の効果〕

本発明方法によりリグノセルロース材料を予め化学修飾することなく、直接に溶解することが可能になり、得られる溶液の収率も向上した。